

明 細 書

結晶核剤組成物及びこれを含有してなる結晶性高分子組成物

技術分野

本発明は、結晶性高分子化合物に添加使用される結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物に関し、詳しくは、特定の組成からなる結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物に関する。

背景技術

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリアミド系高分子等の結晶性高分子は、加熱成形後の結晶化速度が遅いため、加工時の成形サイクルが長い等の問題があり、その上、成形後にも進行する結晶化によって、成形物が変形してしまうことがあった。又これらの結晶性高分子化合物材料は、大きな球晶が生成するために、機械的強度、透明性が劣る欠点があった。

これらの欠点は、結晶性高分子化合物の結晶性に由来するものであり、微細な結晶を急速に生成させることによって解消できることが知られている。現在、微細な結晶を急速に生成させるために、結晶化温度を上げるほか、結晶核剤、結晶化促進剤等を添加するなどの方法が用いられている。

上記の結晶核剤或いは結晶化促進剤として、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスフェートに代表される環状リン酸エステルの金属塩が使用されている。日本公開特許平成5-43746号公報及び日本公開特許2002-338820号公報には、これらの環状リン酸エステルの金属塩と脂肪族有機酸金属塩と併用することにより、良好な使用効果が得られることが報告

されている。

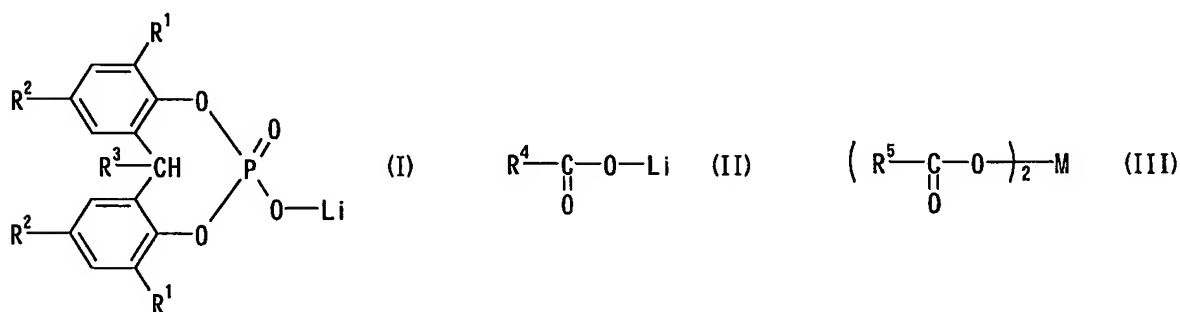
しかしながら、従来の結晶核剤組成物は、結晶性高分子との相溶性及び／又は分散性が充分ではないので、透明性付与について充分な使用効果を示さないという問題点がある。

発明の開示

従って、本発明の目的は、充分な透明性付与効果を奏する結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物を提供することにある。

本発明者等は、検討を重ねた結果、環状リン酸エステルのリチウム塩、脂肪族有機酸リチウム塩及び脂肪族有機酸の二価金属塩から構成される特定の組成物が上記問題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1は、下記一般式 (I) で表される結晶核剤化合物 100 質量部、下記一般式 (II) で表される脂肪族有機酸リチウム 5～50 質量部及び下記一般式 (III) で表される脂肪族有機酸金属塩 5～50 質量部からなる結晶核剤組成物を提供するものである。



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、Mは、二価の金属原子を表す。)

本発明の第2は、上記一般式 (III) において、Mで表される金属原子がアルカリ土類金属或いは亜鉛である本発明の第1の結晶核剤組成物を提供するものである。

る。

本発明の第3は、結晶核剤化合物、脂肪族有機酸リチウム及び脂肪族有機酸金属塩の配合混合物に、剪断力を付与した粉碎処理を施して製造された本発明の第1又は2の結晶核剤組成物を提供するものである。

本発明の第4は、結晶性高分子に本発明の第1～3のいずれかの結晶核剤組成物を含有させてなる結晶性高分子組成物を提供するものである。

本発明の第5は、結晶性高分子がポリオレフィン系高分子である本発明の第4の結晶性高分子組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

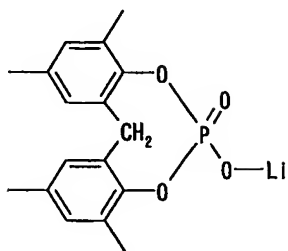
本発明の結晶核剤組成物は、上記一般式(I)で表される結晶核剤化合物、上記一般式(II)で表される脂肪族有機酸リチウム及び上記一般式(III)で表される脂肪族有機酸金属塩からなる組成物であり、組成物成分の配合割合は、一般式

(I)で表される結晶核剤化合物100質量部に対して、脂肪族有機酸リチウムが5～50質量部、好ましくは10～30質量部であり、脂肪族有機酸金属塩が5～50質量部、好ましくは10～30質量部である。

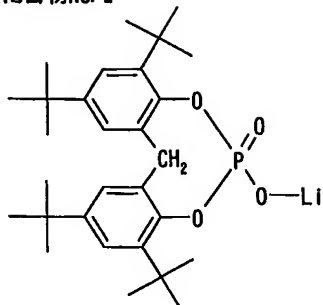
本発明に係る上記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、二つの R^1 は同じでも異なってもよく、また、二つの R^2 は同じでも異なってもよい。 R^3 で表される炭素数1～4のアルキル基としては、 R^1 として例示した基が挙げられ、アルキル基の中ではメチル基が好ましい。なお R^3 としては、水素原子であることが最も好ましい。

上記一般式(I)で表される結晶核剤化合物の具体例としては、下記の化合物No. 1～No. 6が挙げられる。

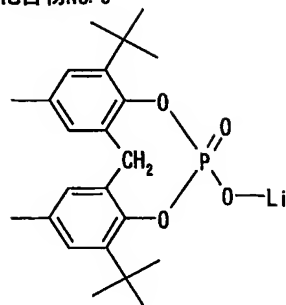
化合物No. 1



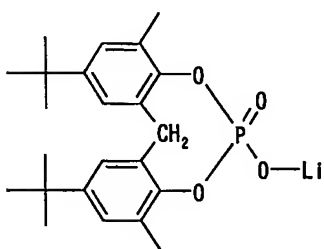
化合物No. 2



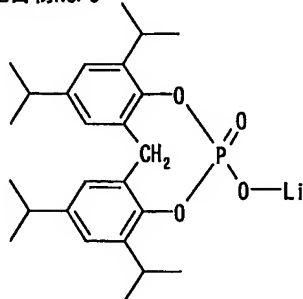
化合物No. 3



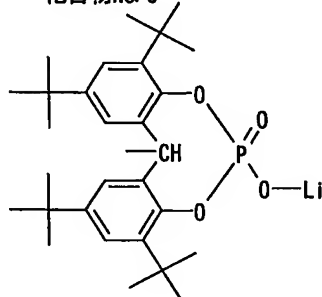
化合物No. 4



化合物No. 5



化合物No. 6



上記の結晶核剤化合物の中では、化合物No. 2が、結晶性高分子組成物に対して最も良好な透明性を付与できるので好適である。

本発明に係る上記一般式 (II) で表される脂肪族有機酸リチウムにおいて、 R^4 基は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基であり、該脂肪族有機酸としてはヒドロキシル基を有するものでもよく、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノエライジン酸、γ-リノレン酸、リノレン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ナフテン酸、アビエチン酸等が挙げられる。中でも、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸が低コストで使用効果が顕著であるので好ましい。

また、本発明に係る上記一般式 (III) で表される脂肪族有機酸金属塩において、 R^5 基は、炭素数 10 ~ 30 の脂肪族有機酸から導入される基であり、 R^4 で例示したものが挙げられ、Mで表される二価の金属原子としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛等が挙げられる。中でも、アルカリ土類金属と亜鉛が、低コストであるので好ましく、マグネシウム、カルシウム、亜鉛がより好ましい。

本発明の結晶核剤組成物は、上記の各成分を単純に混合する方法で得てもよく、トポケミカル的作用やメカノケミカル的作用によって結晶核剤化合物の粒子表面に脂肪族有機酸リチウム及び／又は脂肪族有機酸金属塩を付着させるために、上記の各成分の配合混合物を乳鉢、攪拌ミル、ボールミル、振動ボールミル、ローラーミル、ロッドミル、チューブミル、コニカルミル、ハイスイングボールミル、ピン型ミル、ハンマーミル、ナイフハンマーミル、アトリションミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、スパイラルジェットミル、ジェットマイザー、マイクロナイザー、ナノマイザー、マジックミル、マイクロアトマイザー、ミクロンミル、ロータリーカッター、衝撃粉碎型ミル、圧縮剪断型ミル等の剪断力を付与した粉碎処理を施してもよい。また、脂肪族有機酸リチウム及び／又は脂肪族有機酸金属塩を熱により融解させるか、晶析法、含浸法、スプレーコート法、ミキサー、コロイドミル、プレミアムコロイドミル、シャロットコロイドミル等を用いて、水または有機溶剤中に溶解及び／又は分散させた液体を結晶核剤化合物の粒子表面に付着させる方法や、脂肪族有機酸リチウム及び／又は脂肪族有機酸金属塩を気化させ、結晶核剤化合物表面に付着又は堆積させる蒸着法を用いてもよい。

上記の製造方法は、単独又は2種類以上組み合わせて行われてもよい。また、剪断力を付与した粉碎処理は、本発明の結晶核剤組成物の添加効果である透明性付与効果を低コストで増強できるので好ましく用いられる。

上記の剪断力を付与した粉碎処理をするための粉碎装置としては、具体的には、三井鉱山社製の「アトライタ」、「ファインミル」；セイシン企業社製の「遊星ボールミル」、「コジェットシステム α -mk III」；ホソカワミクロン社製の「スーパーミクロンミル」、「イノマイザ」、「カウンタージェットミル」、「メカノフュージョン」；榎野産業社製の「コロプレックス」、「イクシードミル」；HEIKO SEISAKUSHO社製のHEIKO SAMPLE MILL™ TI-500ET等が挙げられる。

本発明の結晶核剤組成物は、粒子径や粒度分布等の粒子状態によって特に制限されるものではなく、上記の製造方法により得られる粒子状態で使用すればよい。結晶核剤成分は、粒子が微細であれば結晶性高分子への分散性が良化することが知られており、平均粒子径で5 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましい。上記の本発明の好ましい形態である剪断力を付与した粉碎処理を施した場合には、十分に微細化された粒子を得ることができる。

結晶核剤組成物の粒子径は、核剤の粒子径と同程度であることが好ましい。

本発明の結晶性高分子組成物は、結晶性高分子に上記の結晶核剤組成物を含有させてなるものであり、その成形品は透明性及び／又は強度等が改善される。該結晶性高分子組成物には、必要に応じて他の添加剤成分を含有してもよい。

上記の結晶性高分子としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ヘミアイソタクチックポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン重合体、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体等の α -オレフィン共重合体などのポリオレフィン系高分子；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の熱可塑性直鎖ポリエステル

ル系高分子；ポリフェニレンスルフィド等のポリスルフィド系高分子；ポリカプロラクトン等のポリ乳酸系高分子；ポリヘキサメチレンアジパミド等の直鎖ポリアミド系高分子；シンジオタクチックポリスチレン等の結晶性のポリスチレン系高分子、ポリアセタール、液晶ポリエステルもしくはポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセテート、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等が挙げられる。

上記の結晶性高分子の中では、本発明の結晶核剤組成物の使用効果が顕著であるポリオレフィン系高分子が好適であり、ポリプロピレン、エチレン／プロピレンブロック又はランダム共重合体、エチレン以外の α -オレフィン／プロピレンブロック又はランダム共重合体及びこれらのプロピレン系重合体と他の α -オレフィン重合体との混合物等のポリプロピレン系樹脂が特に好適である。

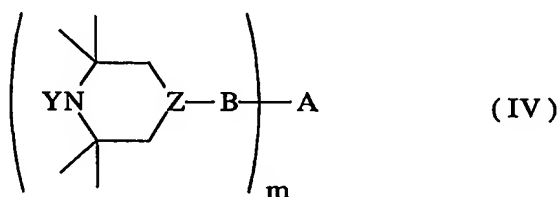
また、上記結晶性高分子は、その製法や物性により限定されることはない。例えば、特に好適なポリプロピレン系樹脂においては、その極限粘度、アイソタクチックペンタッド分率、密度、分子量分布、メルトフローレート、剛性等に拘わらず使用することができ、例えば、特開昭63-37148号公報、同63-37152号公報、同63-90552号公報、同63-210152号公報、同63-213547号公報、同63-243150号公報、同63-243152号公報、同63-260943号公報、同63-260944号公報、同63-264650号公報、特開平1-178541号公報、同2-49047号公報、同2-102242号公報、同2-251548号公報、同2-279746号公報、特開平3-195751号公報などに記載されたようなポリプロピレン系樹脂も好適に使用することができる。

本発明の結晶性高分子組成物において、結晶核剤組成物の含有量は特に限定されるものではない。該含有量は、一般式（I）で表される化合物の質量が、結晶性高分子100質量部に対して0.005質量部より少ないと十分な添加効果を

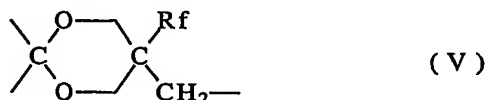
発揮しない場合があり、10質量部を超えると添加効果の向上が得られずにコストが高くなるばかりではなく、得られる高分子製品の物性に影響を及ぼす場合があるので0.005～10質量部が好ましく、0.01～2.5質量部がより好ましい。

また、上記の必要に応じて用いられる他の添加剤成分としては、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、紫外線吸収剤、フェノール系、硫黄系、リン系の抗酸化剤、有機酸のアルカリ金属塩等の周知一般に用いられている添加剤を使用することができる。

上記のHALSとしては、以下の一般式(IV)で表される化合物、塩化シアヌル縮合型、高分子量型等が挙げられる。



(式中、mは、1～6の整数を表し、Aは、水素原子、炭素数1～18のm価の炭化水素基、m価のアシル基またはm価のカルバモイル基を表し、Bは、酸素原子、-NH-又は炭素数1～8のアルキル基R_eを有する-NR_e-を表し、Yは、水素原子、オキシラジカル(・O)、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ヒドロキシル基を表し、Zは、メチン、又は炭素数1～8のアルキル基R_fを有する以下の基(V)を表す。)



上記一般式(IV)において、Aで表されるm価の炭素数1～18の炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、第二ブタン、第三ブタン、イソ

ブタン、ペンタン、イソペンタン、第三ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、第三ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、第三オクタン、2-エチルヘキサン、ノナン、イソノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカンから誘導される基（アルキル基、アルカンジイルないしヘキサイル基）が挙げられる。

上記Aにおける*m*価のアシル基とは、カルボン酸、*m*価カルボン酸及びカルボキシル基が*m*個残存している *n* 価カルボン酸の (*n* - *m*) アルキルエステル（これらアシル誘導体化合物という）から誘導される基のことである。

該アシル誘導体化合物としては、酢酸、安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、サリチル酸、アクリル酸、メタクリル酸、シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸モノ又はジアルキルエステル、ペンタン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ペンタン-1, 3, 5-トリカルボン酸モノ又はジアルキルエステル、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸モノないしトリアルキルエステル、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペンタカルボン酸、ペンタン-1, 2, 3, 4, 5-ペンタカルボン酸モノないしテトラアルキルエステル、ヘキサン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸、ヘキサン-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサカルボン酸モノないしペンタアルキルエステル等が挙げられる。

上記Aにおける*m*価のカルバモイル基は、イソシアネート化合物から誘導され

るモノアルキルカルバモイル基またはジアルキルカルバモイル基のことである。

モノアルキルカルバモイル基を誘導するイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等が挙げられる。ジアルキルカルバモイル基としては、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ジヘキシルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。

これらのAで表される基はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

式(IV)のB中のNに置換するR_eで表される炭素数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、1-エチルペンチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

式(IV)のYは、水素原子、オキシラジカル(・O)、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基又はヒドロキシル基を表す。

上記炭素数1~18のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブ

チルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、イソノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ、オクタデシルオキシが挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、R_eと同様の基が挙げられ、式(VI)のZ中のR_fで表される炭素数1～8のアルキル基としては、R_eと同様の基が挙げられる。

上記の一般式(IV)で表されるHALSの更なる具体例としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-(トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウン

デカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-(トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ)エチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げられる。

塩化シアヌル縮合型HALSとしては、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン等が挙げられる。

また、高分子量型としては、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾ

フェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル) フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル) フェニル] ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類; 2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェ

ニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-C12~13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-1, 3, 5-トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2,

4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 5-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (モノ、ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェニル) オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス (2-エチルヘキシル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス (ネオペンチルグリコール) ・1, 4-シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 5-ジ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (C 12-15 混合アルキル) -4, 4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス [2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジアミルフェニル)] ・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス (2-第三ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) ・1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン・トリホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、トリス (2-[(2, 4, 7, 9-テトラキス第三ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピン-6-イル) オキシ] エチル) アミン、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノ

ールモノホスファイト等が挙げられる。

フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ジステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、トリデシル・3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ) -s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス [3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス (2, 6-ジ第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、ビス [2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、3, 9-ビス [2- (3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-

メチルヒドロシンナモイルオキシ) - 1, 1-ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、トリエチレングリコールビス [β - (3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] 等が挙げられる。

硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルスチアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ (β-ドデシルメルカプトプロピオネート) 等のポリオールの β-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

また、前記有機酸のアルカリ金属塩としては、前記の成分 (II) または (III) を誘導するものとして例示した有機酸やその他に安息香酸、各種置換位置のヒドロキシ安息香酸、各種置換位置のメチル安息香酸、各種置換位置の第3ブチル安息香酸などの芳香族有機酸や脂環族有機酸の、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩が挙げられる。

上記の例示の添加剤は、1種類又は2種類以上混合で用いてもよく、そのそれぞれの使用量は、結晶性高分子100質量部に対して、0.001質量部未満では効果が得られない場合があり、また10質量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりかコストが高くなるので、0.001~10質量部が好ましい。

本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、さらに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等からなる帯電防止剤；ハロゲン系化合物、リン酸エステル系化合物、リン酸アミド系化合物、メラミン系化合物、ポリリン酸のメラミン塩化合物、フッ素樹脂又は金属酸化物等の難燃剤；炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステ

ル系、脂肪族アמיד系又は金属石けん系の滑剤；各種重金属不活性剤；ハイドロタルサイト；有機カルボン酸；染料、顔料等の着色剤；ポリオレフィンパウダー等の加工助剤；フュームドシリカ、微粒子シリカ、けい石、珪藻土類、クレー、カオリン、珪藻土、シリカゲル、珪酸カルシウム、セリサイト、カオリナイト、フリント、長石粉、蛭石、アタパルジャイト、タルク、マイカ、ミネソタイト、パイロフィライト、シリカ等の珪酸系無機添加剤；ガラス繊維、炭酸カルシウム等の充填剤；ビス（ジベンジリデン）ソルビトール等のソルビトール系透明化剤などを使用することができる。

また、これらの必要に応じて用いられる添加剤の添加方法としては、本発明の結晶核剤組成物と別添加する方法、予め本発明の結晶核剤組成物と混合しておき、これを結晶性高分子に添加する方法、本発明の結晶核剤組成物と、必要に応じて用いられるバインダー、ワックス、溶剤、シリカ等の造粒助剤等と共にあらかじめ所望の割合で混合、造粒してワンパック複合添加剤として用いる方法が挙げられる。

本発明の結晶性高分子組成物の用途としては、バンパー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等の自動車用樹脂部品；冷蔵庫、洗濯機、掃除機等の家電製品用樹脂部品；食器、パケツ、入浴用品等の家庭用品；コネクター等の接続用樹脂部品；玩具等の雑貨品；タンク、ボトル等の貯蔵容器；医療用パック、輸液パック、注射器、シリンジ製剤、カテーテル、医療用チューブ等の医療用成形品；壁材、床材、窓枠、壁紙等の建材；電線被覆材；ハウス、トンネル等の農業用資材；ラップ、トレイ等の食品包装材等のフィルム、シートを含む成形品；繊維が挙げられる。

実施例

以下、製造実施例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。
しかし、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[製造実施例 1]

表 1 ～ 2 に記載の配合割合の結晶核剤配合物をローラミル粉碎機（HEIKO SEIS AKUSYO社製；SAMPLE MILL）を用いて、系内温度 30℃で、1 時間共粉碎を行い、結晶核剤組成物 No. 1 ～ No. 10 を得た。

表 1

結晶核剤 組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸リチウム (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No.1	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸マグネシウム (25)
No.2	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸カルシウム (25)
No.3	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸亜鉛 (25)
No.4	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	12-ヒド'ロキステアリン酸カルシウム (25)
No.5	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (25)	ミリスチン酸カルシウム (25)

表 2

結晶核剤 組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸リチウム (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No.6	化合物No.2 (100)	12-ヒド'ロキステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸マグネシウム (25)
No.7	化合物No.2 (100)	12-ヒド'ロキステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸カルシウム (25)
No.8	化合物No.2 (100)	12-ヒド'ロキステアリン酸リチウム (25)	ステアリン酸亜鉛 (25)
No.9	化合物No.2 (100)	12-ヒド'ロキステアリン酸リチウム (25)	12-ヒド'ロキステアリン酸カルシウム (25)
No.10	化合物No.2 (100)	12-ヒド'ロキステアリン酸リチウム (25)	ミリスチン酸カルシウム (25)

[製造比較例]

上記製造実施例 1 と同様の方法により、表 3 に記載の配合割合の結晶核剤配合物を混合、粉碎を行い比較用核剤組成物 No. 1 ～ No. 4 を得た。

表 3

比較用核剤 組成物	結晶核剤化合物 (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)	脂肪族有機酸金属塩 (質量部)
No.1	化合物No.2 (100)	—	—
No.2	化合物No.2 (100)	—	ステアリン酸マグネシウム (50)
No.3	化合物No.2 (100)	ステアリン酸リチウム (50)	—
No.4	化合物No.2 (100)	ステアリン酸カリウム (25)	12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム (25)

[実施例 1]

230℃、2.16kgでのメルトインデックスが10g/10分のエチレン／プロピレン＝3/97のランダム共重合体（重合触媒：チーグラナッタ触媒、数平均分子量： 9.5×10^4 、質量平均分子量： 5.8×10^5 ）100質量部、フェノール系抗酸化剤：テトラキス〔メチレン－3－（3′，5′－ジ第三ブチル－4′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン0.1質量部、リン系抗酸化剤：トリス（2，4－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト0.1質量部、ステアリン酸カルシウム0.1質量部及び表 1 に記載の結晶核剤組成物をヘンシェルミキサーで1100rpm、5分間混合し、250℃、25rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250℃で射出成形して得た厚さ1mmの試験片について、ヘイズ値（JIS K7105）を評価した。結果を表 4 に示す。

[実施例 2]

実施例 1 と同様にして、表 2 に記載の結晶核剤組成物について、試験片を作成し、評価を行った。結果を表 5 に示す。

[比較例 1 ～ 5]

結晶核剤組成物を使用しない系（比較例 1）及び結晶核剤組成物を比較用核剤組成物に変えた（比較例 2 ～ 5）系について、上記の実施例 1 と同様の手法により、試験片を作成し、評価を行った。結果を表 6 に示す。

表 4

No.	結晶核剤組成物 (質量部)	ヘイズ(%)
実施例 1-1	結晶核剤組成物 No.1 (0.2)	14.5
実施例 1-2	結晶核剤組成物 No.2 (0.2)	15.0
実施例 1-3	結晶核剤組成物 No.3 (0.2)	15.0
実施例 1-4	結晶核剤組成物 No.4 (0.2)	14.7
実施例 1-5	結晶核剤組成物 No.5 (0.2)	14.7

表 5

No.	結晶核剤組成物 (質量部)	ヘイズ(%)
実施例 2-1	結晶核剤組成物 No.6 (0.2)	14.1
実施例 2-2	結晶核剤組成物 No.7 (0.2)	13.8
実施例 2-3	結晶核剤組成物 No.8 (0.2)	14.5
実施例 2-4	結晶核剤組成物 No.9 (0.2)	14.2
実施例 2-5	結晶核剤組成物 No.10 (0.2)	14.0

表 6

No.	結晶核剤成分 (質量部)	ヘイズ(%)
比較例 1	—	37.8
比較例 2	比較組成物 No.1 (0.13)	19.7
比較例 3	比較組成物 No.2 (0.2)	16.0
比較例 4	比較組成物 No.3 (0.2)	18.2
比較例 5	比較組成物 No.4 (0.2)	16.5

[製造実施例 2]

上記製造実施例 1 で得た、結晶核剤組成物 No. 1、No. 2、No. 7 及び No. 9 を、更にジェットミル粉砕機（セイシン企業社製コジェットシステム α -mk III）を用いて、P NOZZLE PRESSURE : 0.75MPa、G NOZZLE PRESSURE : 0.60 MPa、フィーダー : 60 g/時間の条件で、1 pass（即ち、単通）粉砕を行い、結晶核剤組成物 No. 1'、No. 2'、No. 7' 及び No. 9' を得た。

[実施例 3]

表 7 に記載の結晶核剤組成物を用いて、上記実施例 1 と同様の方法により、試験片を作成し、評価を行った。結果を表 7 に示す。

表 7

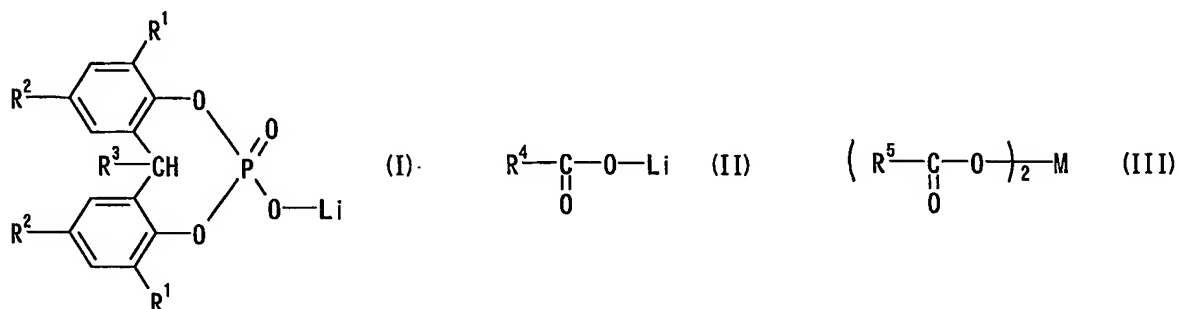
No.	結晶核剤組成物 (質量部)	ヘイズ(%)
実施例3-1	結晶核剤組成物No.1' (0.2)	13.2
実施例3-2	結晶核剤組成物No.2' (0.2)	13.9
実施例3-3	結晶核剤組成物No.7' (0.2)	12.8
実施例3-4	結晶核剤組成物No.9' (0.2)	13.2

産業上の利用可能性

本発明は、透明性について十分な添加効果を奏する結晶核剤組成物及び該結晶核剤組成物を含有してなる結晶性高分子組成物を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (I) で表される結晶核剤化合物 100 質量部、下記一般式 (II) で表される脂肪族有機酸リチウム 5～50 質量部及び下記一般式 (III) で表される脂肪族有機酸金属塩 5～50 質量部からなる結晶核剤組成物。



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^3 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^4 、 R^5 は、炭素数10～30の脂肪族有機酸から導入される基を表し、 M は、二価の金属原子を表す。)

2. 上記一般式 (III) において、 M で表される金属原子がアルカリ土類金属或いは亜鉛である請求項1に記載の結晶核剤組成物。

3. 結晶核剤化合物、脂肪族有機酸リチウム及び脂肪族有機酸金属塩の配合混合物に、剪断力を付与した粉碎処理を施して製造された請求項1又は2に記載の結晶核剤組成物。

4. 結晶性高分子に請求項1～3のいずれかに記載の結晶核剤組成物を含有させてなる結晶性高分子組成物。

5. 結晶性高分子がポリオレフィン系高分子である請求項4に記載の結晶性高分子組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08K5/00, C08L101/00, 23/00// (C08K5/00, 5:098, 5:527)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-338820 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0024]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-332383 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0007] to [0015]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2004 (04.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011326

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-81236 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0013] to [0030], [0045]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 9-104790 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims; Par. Nos. [0020] to [0028], [0045]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08K5/00, C08L101/00, 23/00 //
(C08K5/00, 5:098, 5:527)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-338820 A (旭電化工業株式会社) 2002. 11. 27, 特許請求の範囲、段落【0001】, 【0014】-【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2002-332383 A (出光石油化学株式会社) 2002. 11. 22, 特許請求の範囲、段落【0001】, 【0007】-【0015】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 2004

国際調査報告の発送日 22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-81236 A (堺化学工業株式会社) 2001. 03. 27, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0013】-【0030】, 【0045】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	J P 9-104790 A (旭電化工業株式会社) 1997. 04. 22, 特許請求の範囲, 段落【0020】- 【0028】, 【0045】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5